

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—14799

⑪Int. CP.	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)2月9日
C 08 G 18/06		26(5) G 011	7160—45	発明の数 1
C 08 G 18/14 //		25(1) D 58	7160—45	審査請求 未請求
C 08 L 75/04		26(5) G 12	7133—45	(全 14 頁)

⑭化学的に後架橋されたポリウレタン樹脂を製造する方法

⑮特 願 昭52—87901

⑯出 願 昭52(1977)7月23日

優先権主張 ⑰1976年7月24日⑱西ドイツ国  
⑲P2683457.6

⑳発 明 者 ヨハネス・ブラハク  
ドイツ連邦共和国ケルン・アン  
トリアス・グリフィウス・シュ  
トラークセ7  
同 クーノ・ヴァーグネル  
ドイツ連邦共和国レーヴァーク  
ーゼン・アム・キースベルク8

㉑発 明 者 ヤン・マツアー・ネツク  
ドイツ連邦共和国ケルン・ヤー  
コプ・ベーメ・シュトラークセ12  
同 ハンス・ペーテル・ミューレル  
ドイツ連邦共和国レーヴァーク  
ーゼン・ベルターフ・オン・ズツ  
トネル・シュトラークセ40

㉒出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト  
ドイツ連邦共和国レーヴァーク  
ーゼン・バイエル・ヴェルク(番  
地なし)

㉓代 理 人 弁理士 川原田幸 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1.発明の名称 化学的に後架橋されたポリウレ  
タン樹脂を製造する方法

2.特許請求の範囲

- (1) それ自体既知の
- (2) ガリソンシアネート、
- (3) 充填剤を含有する高分子量ポリヒドロキシ  
ルおよび/またはポリアミノ化合物、
- (4) 触媒延長剤および任意に
- (5) 膨張剤、酸媒および他の添加剤

から、架橋された弾性硬変樹脂ポリウレタン樹  
脂を製造する方法において、用いられる高分子量  
ポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合  
物が、ホルムアルデヒドと架橋することができる  
充填剤粒子を含み、かつ充填剤を含む弾性ポリウ  
レタンが、実質的に触媒延長反応の停止の後、ホ  
ルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合  
物と架橋することを特徴とする上記方法。

(2) 該充填剤がアミノプラスチックおよび/または  
フェノプラスチックであり、該アミノプラスチックおよび/

またはフェノプラスチックがイオン基および/または  
はポリ尿素および/またはポリビドロソジカルボ  
ンアミドを含有していてもよい特許請求の範囲ノ  
に記載した方法。

(3) 該ホルムアルデヒド放出化合物が、メラミ  
ン、尿素、チオ尿素、アルキレン尿素、アセチレ  
ン尿素または酸アミドのメチロールエーテル、  
または3個またはそれ以上のメチロールエーテル  
基を含有する混合物または共重合体である特許請  
求の範囲ノをいし2のいずれかに記載した方法。

(4) 該ホルムアルデヒド放出化合物が、メラミ  
ンのトリ、またはヘキサメチロールエーテルであ  
る特許請求の範囲ノに記載した方法。

(5) ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド  
放出化合物の量が、充填剤を含有するポリヒドロ  
キシルおよび/またはポリアミノ化合物の量に基  
づいて、重量で0.00/から/0%にある特許請  
求の範囲ノをいし2のいずれかに記載した方法。

(6) ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド  
放出化合物の量が、充填剤を含有するポリヒドロ

キセルおよび／またはポリアミノ化合物の炭素に基づいて、重量で0.0 / から / 5にある特許請求の範囲に記載した方法。

(7) 該ポリヒドロキシセルまたはポリアミノ化合物が、400ないし / 6,000の分子量を有する特許請求の範囲に記載した方法。

(8) 該樹脂が、反応射出成形法により製造される特許請求の範囲 / ないし / のいずれかに記載した方法。

よ発明の詳細な説明

本発明は、向上した機械的性質を有する隨意有機炭素ポリウレタン樹脂を製造する方法に関する。性質の向上は、本発明に従いホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物を用い、エラストマーを化学的架橋することにより得られる。

ポリイソシアネートは、低分子量ポリオールおよび／またはポリアミンのような鎖状反応剤と関係し、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリカーボネートのような高分子量ポリオールおよび／

特開第53-14799(2)

またはポリアミンと、任意に水、膨張剤、触媒、乳化剤、安定剤、および充填剤および原料のような他の助剤を存在させて反応させ、用いられる処方により、種々の高分子量ポリウレタンまたはポリ炭素樹脂を製造することができ、得られた生成物はそれらの性質に従い、エラストマー、泡入樹脂、箔または塗着剤としての使用に適することが知られている。

得られた生成物のすべてにおいて、その物理的性質は、第一にいわゆる「硬セグメント」

(「hard segments」) (ウレタンまたは尿素基のブロック) により、第二に「軟セグメント」

(「soft segments」) (高分子量ポリオールまたはポリアミンの残基) により決定される。通常の出発成分から製造されるポリウレタン樹脂の機械的性質、たとえば引張り強度、破断点伸び、弾性、および圧縮抵抗は、多くの目的に不満足である。実質的向上が、一般に種々の合成樹脂 (重合体、重合体またはポリイソシアネート塗付組成物) が微粉状で分散している高分子量ポリヒドロキシ

ル化合物を、出発物質中に含有させることにより得られる。この題の方法は、たとえば、ドイツ国公開特許第1,769,869号、同第20/4385号、同第2324/34号および同第2423984号、および米国特許明細書第29930/3号および同第38694/3号に記載されている。

しかしながら、これらの改良された合成樹脂においては該ポリウレタンが炭素の応力下で弾性、特に顕著な永久ひびにおいて望ましくないずれを示す傾向は、依然存続する欠点である。この理由のため、このようなポリウレタン樹脂はタイヤとしての使用に全く望ましくなく、例えば適心力が該重合体の製造を過剰的にゆめ、その結果タイヤは最終的に裂けることになる。

ポリウレタンがクリープするのを望ましくない傾向を克服する明白な操作として、化学的架橋度を増加することによる、例えばイソシアネートの過剰の使用または三官能出発成分の使用によるものがある。しかしながら、架橋度の増加はポリウ

レタンの脆性の鋭い増加を伴ない、このことは引張り強度、寸法安定度および破断点伸びの著しい低下に現われる。さらに、多官能出発化合物からのプレポリマーの製造は、粘度の鋭い上昇およびしばしば凝固も伴なう。

今、驚くべきことに、ホルムアルデヒドと架橋できる光硬化剤を含有する弾性ポリウレタンが、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出物質を用いる化学的架橋の過程を受けるとき、それらが上記の欠点のすべてを有しない合成樹脂を生じることが発見された。しかしながら、重要なのは、ホルムアルデヒドとこの化学的架橋剤は、縮合延長反応の後 (即ち硬セグメントの生成後) でのみ主に起こることである。これは、架橋剤を縮合延長剤の後でのみ添加するか、あるいは縮合延長反応の停止後熱を制御しながらかけることによりホルムアルデヒドが放出されるマクロホルムアルデヒド化合物を用いるかにより一層容易に達成することができる。

本発明は、かくしてそれ自体既知の

(a) ポリイソシアネート  
 (b) 充填剤を含有する高分子量ポリヒドロキシシロ  
 および／またはポリアミノ化合物、  
 (c) 顔料、顔料および他の添加剤  
 から、任意の純度の調製された弾性ポリウレタン  
 樹脂を製造する方法において、ホルムアルデヒド  
 と調製することができる充填剤粒子を含有する高  
 分子量ポリヒドロキシシロおよび／またはポリアミ  
 ノ化合物を用い、かつ充填剤を含有する該弾性ポ  
 リウレタンが、ホルムアルデヒドまたはホルムアル  
 デヒド放出化合物と、主に顔料延長反応が完了  
 した後、調製することを特徴とする上記方法に関  
 する。

本発明に従い用いられる充填剤は、好ましくは  
 アミノプラストおよび／またはフェノプラストで  
 あり、それらはイオン基および／またはポリ尿素  
 および／またはポリヒドロソジカルボンアミドを  
 含有していてもよい。

本方法で得られる新規なエラストマーは、優秀

ら／多、最も好ましくは重量で0.5から0.5多  
 である。

本発明に従い出発成分として用いられるポリイ  
 ソシアネートは、脂肪族、脂環式、アリアル脂肪  
 族、芳香族あるいは複素環式ポリイソシアネート  
 であつてよく、例えばユスツス・リービグス・ア  
 ナーレン・デア・フエミー (Justus Liebig's  
 Annalen der Chemie, W. Siefken) 562、第  
 75頁ないし第136頁に記載されているもの、  
 例えばニチレンジイソシアネート；アトラメチレ  
 ン-1,4-ジイソシアネート；ヘキサメチレン-  
 1,6-ジイソシアネート；ドデカン-1,12-ジ  
 イソシアネート；シクロヘキサン-1,3-ジイソシ  
 アネート；シクロヘキサン-1,3-および-1,4-  
 -ジイソシアネート、およびこれらの異性体のい  
 かなる混合物；1-イソシアナト-3,3,5-トリ  
 メチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン  
 (独国特許明細書第1202785号および米国  
 特許明細書第340190号)；ヘキサヒドロ  
 トリレン-2,4-ジイソシアネートおよび-2,6

特開53-14799(3)

を物理的性質、向上した耐加水分解性および永久  
 機械的力下で大きく減少した伸びにより特徴づけ  
 られる。

用いられるホルムアルデヒド含有体は、好まし  
 くはメラミンのメチロールエーテル、好ましくは  
 トリ-およびヘキサメチロールエーテル、および  
 尿素、チオ尿素、アルキレン尿素およびアセチレ  
 ンリ尿素、アミドのメチロールエーテル、メチロ  
 ールエーテル基を含有する重合体および共重合体、  
 好ましくは、アクリル酸アミドの重合体および共  
 重合体、さらにパラホルムアルデヒドあるいはトリ  
 オキササンである。

原則として、昇温において反応性アルデヒドあ  
 るいはケト基を制御的に放出することができる化  
 合物はいずれも本発明の目的に適合する。

本発明に従い用いられるホルムアルデヒド(あ  
 るいはホルムアルデヒド放出化合物)の量は、一  
 般に充填剤を含有するポリヒドロキシシロおよび／  
 またはポリアミノ化合物の量に基づいて、重量で  
 0.001から10%、好ましくは重量で0.01か

-ジイソシアネートおよびこれらの異性体のいかな  
 る混合物；ヘキサヒドロフエニレン-1,3-ジ  
 イソシアネートおよび／または-1,4-ジイソシ  
 アネート；ベルヒドロジフエニルメタン-2,4'-  
 ジイソシアネートおよび／または-4,4'-ジイソ  
 シアネート；フエニレン-1,3-ジイソシアネ  
 トおよび-1,4-ジイソシアネート；トリレン-  
 2,4-ジイソシアネートおよび-2,6-ジイソシ  
 アネートおよびこれらの異性体のいかなる混合物、  
 ジフエニルメタン-2,4'-ジイソシアネートおよ  
 び／または-4,4'-ジイソシアネート；ナフタリ  
 ン-1,5-ジイソシアネート；トリフエニルメタ  
 ン-4,4',4'-トリイソシアネート；アニリン／ホ  
 ルムアルデヒド縮合後ホスゲン化し得られる、例  
 えば英国特許明細書第874430号および同第  
 848671号に記載されているポリフエニル-  
 ポリメチレンポリイソシアネート；米国特許明細  
 書第3454606号によるm-およびp-イソ  
 シアナトフエニル-スルホニルイソシアネート；  
 例えば米国特許明細書第3277138号に記載

されているペルクロル化アリールポリイソシアネート；米国特許明細書第3/52/62号に記載されているカルボジイミド基を有するポリイソシアネート；米国特許明細書第3492330号に記載されている種類のジイソシアネート；たとえば米国特許明細書第994890号、ベルギー国特許明細書第76/626号およびオランダ国公告特許明細書第7/02324号に記載されているアロファネート基を有するポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第300/973号、独逸特許明細書第1022789号、同第1232067号および同第1027394号および独逸公開明細書第1929034号および同第2004048号に記載されているイソシアヌレート基を有するポリイソシアネート；たとえばベルギー国特許明細書第75226/号または米国特許明細書第3394/64号に記載されているウレタン基を有するポリイソシアネート；独逸特許明細書第1230778号によるアシル化尿素基を有するポリイソシアネート；例えば米国特

特開昭53-14739(4)

許明細書第3/2460号および同第320/372号および英国特許明細書第889050号に記載されているビユーレフト基を有するポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第3654/06号に記載されているテロ重合反応により製造されたポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第963474号および同第1072956号；米国特許明細書第3567763号および独逸特許明細書第123/688号に記載されているエステル基を有するポリイソシアネート；独逸特許明細書第1072385号による上記イソシアネートとアセタールとの反応生成物および米国特許明細書第3455883号による高分子量脂肪族基を含有するポリイソシアネート。

イソシアネートの商業的製造から得られ、かつ依然イソシアネート基を含有する樹脂液もまた任意に上記ポリイソシアネートの1種またはそれ以上の溶液として用いてもよい。上記ポリイソシアネートのいかなる混合物もまた用いることがで

きる。

一般に、トリレン-2,4-ジイソシアネートおよび-2,6-ジイソシアネートおよびこれらの異性体のいかなる混合物（「TDI」）のように商業的に容易に得られるポリイソシアネート；アミンホルムアルデヒド縮合後ホスゲン化することにより製造される種類のポリアミール-ポリメチレンポリイソシアネート（「粗製MDI」）およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基、あるいはビユーレフト基を含有するポリイソシアネート（「改質ポリイソシアネート」）を用いることが特に好ましい。

本発明に従い用いられる成分は、一般に400ないし1,6000の分子量を有し、かつイソシアネートと反応することができる水素原子を少なくとも2個有する化合物である。これらの化合物は、7、8、9、チオールまたはカルボキシル基を含有してもよいが、好ましくはポリヒドロキシル化合物、特に2から8個のヒドロキシル基を有し、特に800から10,000そして好ましくは1000

から6000の分子量を有する化合物、例えば物質および海綿状ポリウレタンの製造のためにそれ自体既知の種類の少なくとも2個、一般に2ないし8個、しかし好ましくは2ないし4個のヒドロキシル基を有するポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよびポリエステルアミドである。二官能化合物が特に好ましい。

2個またはそれ以上のヒドロキシル基を有する適当なポリエステルは、例えば多価、好ましくは二価のアルコール（三価のアルコールを加えてもよい）と多価、好ましくは二価のカルボン酸との反応生成物である。遊離ポリカルボン酸の代わりに対応するポリカルボン酸無水物あるいは低級アルコールの対応するポリカルボン酸エステルあるいはそれらの混合物を該ポリエステルを製造するのに用いてもよい。該ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であつてもよく、そしてそれらは例えばハロゲン原子によつて置換され、および/または不飽和であつても

よい。

下記のものゝ例として挙げられる：コハク酸；アジピン酸；スベリン酸；アゼライン酸；セバシン酸；フタル酸；イソフタル酸；トリメリフト酸；フタル酸無水物；テトラヒドロフタル酸無水物；ヘキサヒドロフタル酸無水物；テトラクロロフタル酸無水物；エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物；グルタル酸無水物；マレイン酸、マレイン酸無水物；フマル酸；オレイン酸のような脂肪族の二量体および三量体（脂肪族単量体と混合してもよい）；ジメチルテレフタレートおよびテレフタル酸-ビス-グリコールエステル。下記のものゝ例として多価アルコールの例である：エチレングリコール；プロピレングリコール-（1,2）および-（1,3）；ブチレングリコール-（1,4）および-（2,3）；ヘキサングリコール-（1,6）、オクタングリコール-（1,8）；ネオペンチルグリコール；シクロヘキサジメタノール（1,4-ビス-ヒドロキシ-メチルシクロヘキサノール）；2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール；

はエピクロロヒドリンのようなエポキシサイドを、たとえば三フッ化ホウ素の存在下で各々単独で、あるいはこれらのエポキシサイドを混合物としてまたは順次に、水、アルコール、アンモニアまたはアミンのようを反応性基原子を有する出発成分、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール-（1,3）または-（1,2）、トリメチロールプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アミン、エタノールアミン、あるいはエチレンジアミンに添加し重合することにより製造される。酸またはエステルもまた本発明に従い利用してもよく、それらはたとえば特許公開明細書第1/176,358号および同第1/169,935号に記載されている。多くの場合、主に第一ヒドロキシル基（ポリエーテル中に存在するヒドロキシル基のすべてに基づいて重量で90%まで）を含有するポリエーテルを用いることが好ましい。ビニル重合体で変置されたポリエーテル、例えばポリエーテルの存在下でスチレンまたはアクリロニトリルの重合により得られる化合物（米国特許明細

特許第33-14799号）

トリメチロールプロパン；ヘキサントリオール-（1,6）；ブタントリオール-（1,3,4）；トリメチロールエタニールペンタエリトリット；キニット；マンニット、およびソルビット；メチルグリコシド；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール。酸またはエステルは、カルボキシル基を含有していてもよい。ε-カプロラク톤のようなラク톤のポリエステルあるいはα-ヒドロキシカルボン酸のようなヒドロキシカルボン酸のポリエステルもまた用いてもよい。

本発明に従い用いられる少なくとも2個、一般に5ないし8個、そして好ましくは3ないし5個のヒドロキシル基を有するポリエーテルは、それ自体既知であり、そして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイドあるいは

特許第338,335号、同第330,427号、同第332,309号および同第311,069号号および特許明細書第1/152,536号）もまたヒドロキシル基を有するポリブタジエンと同様適合する。

酸またはエステル中で特に挙げられるものとしては、テオジグリコール単独でおよび/または他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸、またはアミノアルコールと反応させて得られる縮合生成物がある。得られる生成物は、其成分に依りポリテオ混合エーテル、ポリテオエーテルエステル、またはポリテオエーテルエステルアミドである。

適当なポリアセタールは、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ヘキサングリコールのようなグリコールとホルムアルデヒドから製造される化合物がある。

本発明の目的に適合するポリアセタールは、環状アセタールの重合により製造されたものでもよ

い。

用いられる2個またはそれ以上のヒドロキシル基を有するポリカーボネートは、それ自体既知の種類のもの、例えばプロパンジオール-(1,3)、ブタンジオール-(1,4)および/またはヘキサジオール-(1,6)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールのようなジオールと、ジアリアルカーボネート、たとえばジフェニルカーボネートあるいはホスゲンとを反応させて製造されるものでもよい。

適当なポリエステルアミドおよびポリアミドは、たとえば多価酸および不飽和カルボン酸またはそれらの無水物と、多価酸および不飽和アミノアルコール、ジアミン、ポリアミンおよびそれらの混合物とから製造される空として線状の化合物である。

ウレタンまたは尿素基をすでに含有しているポリヒドロキシル化合物、および改質または未改質のヒマレ油、炭水化合物または炭粉のような天然ポ

とも2個含有し、かつ400から10,000の分子量を有する上記化合物の混合物、例えばポリエーテルとポリエステルとの混合物も、無効用いてもよい。

本発明に従い用いられる鎖長延長剤は、32から400の分子量を有し、かつイソシアネートと反応できる水素原子を少なくとも2個有する化合物でもよい。これらの化合物は、ヒドロキシル基および/またはアミノ基および/またはチオール基および/またはカルボキシル基、好ましくはヒドロキシル基および/またはアミノ基を含有し、かつ鎖長延長剤または架橋剤として作用する化合物であることも理解される。これらの化合物は、一般にイソシアネートと反応できる水素原子を2から5個、好ましくはこのような水素原子を2または3個有している。下記のもの、これらの化合物の例である：エチレングリコール、プロピレングリコール-(1,2)および-(1,3)、ブタレングリコール-(1,4)および-(2,3)、ペンタンジオール-(1,5)、ヘキサジオール-

特56453-14799 (6)

ジオールもまた用いてもよい。アルキレンオキサライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂との付加生成物、あるいはアルキレンオキサライドと炭素ホルムアルデヒド樹脂との付加生成物もまた、本発明の目的に適合する。

本発明に従い用いられるこれらの化合物の代表的なものは、たとえばハイポリマーズ第16巻 (High Polymers, Vol. XV)、'ポリウレタンズ、ケミストリ アンド テクノロジー' 第1巻 ('Polyurethanes, Chemistry and Technology' Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Volume 1, 1962) 第32〜42頁および第44〜54頁、および第2巻 (Volume 2, 1964) 第5〜6頁および第198〜199頁、およびケナーストstoff-ハンドブック第7巻 (Kunststoff-Handbuch, Volume 7, Vieweg-Brüchlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966) の例えば第45頁をいし第77頁に記載されている。

イソシアネートと反応できる水素原子を少なく

(1,6)、オクタジオール-(1,8)、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール-(1,2,6)、トリメチロールエタン、ペンタエリトリット、キエツト、マンニトおよびソルビト、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、400までの分子量を有するポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、400までの分子量を有するポリプロピレングリコール、ジブタレングリコール、400までの分子量を有するポリブタレングリコール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチルヒドロキノン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-アミノプロパノール。

本発明の目的に適合する脂肪族ジアミンは、たとえばエチレンジアミン、テトラメチレン-1,4-ジアミン、ウンデカメチレン-1,1'-ジアミ

ン、ドデカメチレン-1,12-ジアミンおよびそれらの混合物、1-アミノ-3,3,3-トリメチル-4-アミノメチルシクロヘキサノール、ヘキサヒドロトリレン-2,4-および-2,6-ジアミンおよびそれらの混合物、ペルヒドロ-2,4'-および-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、p-キシレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミン等がある。ヒドラジン、およびメチルヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジンおよびそれらの同族体のような置換ヒドラジン、さらに置換ヒドラジドもまた、本発明に従い用いられ、置換ヒドラジドは、たとえばカルボヒドラジド、シニウ酸ジヒドラジド、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、p-メチルアジピン酸、セバシン酸、ヒドロアクリル酸およびテレフタル酸のヒドラジド、p-セミカルバジド-プロピオン酸ヒドラジドのようなセミカルバジド-アルキレンヒドラジド(特許公開明細書第177059/号)、p-セミカルバジド-エチル-カルバジン酸エステルのようなセミカルバジド-アルキレン

特許第153-14799の  
-カルバジン酸エステル(特許公開明細書第1918304号)、あるいはまたp-アミノニチル-セミカルバジドカーボネートのようなアミノ-セミカルバジド化合物(特許公開明細書第190293/号)。

適当な芳香族ジアミンの例は、特許公開明細書第2040644号および同第2160590号によるビス-アントラニル酸エステル、特許公開明細書第2025900号による3,5-および2,4'-ジアミノ安息香酸エステル、特許公開明細書第1803635号、同第2040650号および同第2160389号に記載のエステル基を有するジアミン；3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンおよび4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンジスルフィド。

もし、本発明の好ましい変化に従い、反応生成物形成法を用いるならば、高い反応性の芳香族ジアミンを触媒延長剤として用いられる。これらは、たとえばトリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンおよびアルキル化フェニレンジアミンある

いはジフェニルメタンジアミンがある。この種の化合物は、たとえば特許公開明細書第262295/号に記載されている。

本発明に従い用いられる触媒延長剤は、1-メチルカプト-3-アミノプロパン、グリシン、アラニン、バリン、セリンおよびリジンのような飽和または不飽和アミノ酸、およびロハク酸、アジピン酸、フタル酸、p-ヒドロキシフタル酸およびp-アミノフタル酸のような飽和または不飽和ジカルボン酸のような化合物がある。

イソシアネートとの反応において単官能性である化合物は、いわゆる鎖切断剤として、該ポリウレタン固体分に基づいて、重量で0.01から10%の割合で用いてもよい。この種の単官能化合物は、例えばブチルアミンおよびジブチルアミン、オクチルアミン、ステアリルアミン、N-メチルステアリルアミン、ピロリジン、ピペリジンおよびシクロヘキサニルアミンのようなモノアミン、ブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、種々のフェニルアルコール、シ

クロヘキサノールおよびエタレングリコールモノエチルエーテルのようなモノアルコールがある。

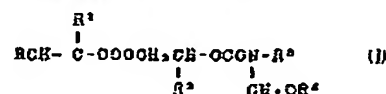
すでに記載したように、本発明に必要を要する、イソシアネート基と反応できる基を2個またはそれ以上有する高分子量化合物(一般に、ポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物)が、細かく分散された形または溶解された形で、ホルムアルデヒドと架橋できる炭水化物または環状化合物を含有し、かつ炭水化物または環状化合物が任意にイオン基を含有していることである。この種の炭水化物ポリヒドロキシル化合物は、例えばポリイソシアネート(例えば上記の化合物)とアンモニアおよび/または上記の触媒延長剤と炭水化物ポリヒドロキシル化合物中でその場において反応させることにより、容易に得ることができる。この種の方法はすでに、例えば特許公開明細書第1168075号および同第1260142号および特許公開明細書第2423984号、同第2513815号、同第2550796号、同第2550797号、同第2550833号および同第2550862号

に記載されている。フエノプラストおよび／またはアミノプラスト分散液を、特許公開明細書第2550860号および同第2550865号に記載されているようにポリヒドロキシカル化合物中でその場の反応により同物な方法で製造してもよい。その代りに、ホルムアルデヒドと架橋できる複合体の分散液と、インシアネートと反応する基を含有する高分子化合物とを混合し、次いで水を脱離混合物から除去してもよい。この種の方法は特許公開明細書第2550860号および同第2550865号に記載されている。

すでに記載したように、本発明の組成物である充填剤は、好ましくはアミノプラスト、フエノプラスト、ポリヒドロキシカルボンアミドおよびポリ尿素である。すでにメタロール基を含有している充填剤、およびそれらのエーテル化されたものは、高分子量ポリヒドロキシカルまたはポリアミノ化合物中に、特許公開明細書第2550860号あるいは同第2550865号に記載されている方法により導入される)は、ホルムアルデ

ヒド化合物として作用し、かつ架橋剤をさらに添加する必要がないので価値的である。例としてビニル単量体および飽和ウレタンまたはビスウレタンのN-メタロール化合物または好ましくはN-メタロール-アルキルエーテルの共重合体がある。

特に適当な組成成分は、一般式I



(式中、

Rは水素またはメチル、

R<sup>1</sup>は水素、メチル、または基-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-N-R<sup>2</sup> R<sup>2</sup> CH<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>

R<sup>2</sup>は水素、メチル、フェニルまたは-CH<sub>2</sub>Clの  
ようなハロアルキル、

R<sup>3</sup>は水素または直鎖または分岐鎖C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-アルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-アルキル基、シクロアルキル基、好ましくは6個の炭素原子を有するもの、またはフェニル基(置換されていても

よい)および

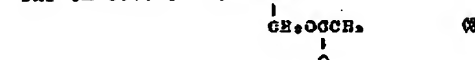
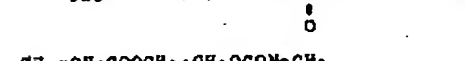
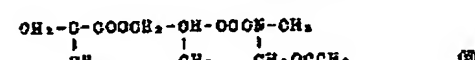
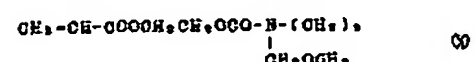
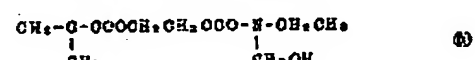
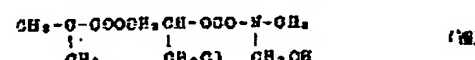
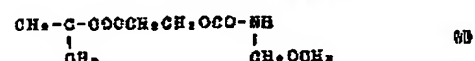
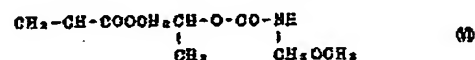
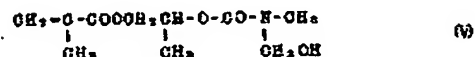
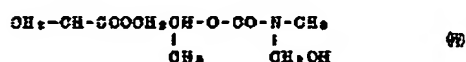
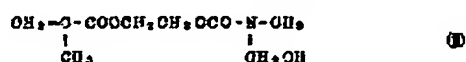
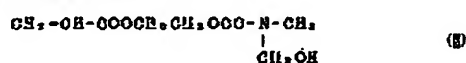
R<sup>4</sup>は水素、直鎖または分岐鎖C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-アルキル基、好ましくはメチル、または式

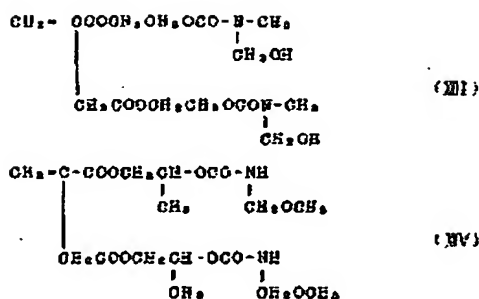


(式中、R<sup>5</sup>は直鎖または分岐鎖C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-アルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-アルキル基を被覆す)の基

を表わす)  
の不飽和ウレタンまたはビスウレタンのN-メタロール化合物または対応するアルキルエーテルまたはアルキルエステルである。

次のものは、特に好ましい不飽和N-メタロール化合物の例である：





記載したこのような不飽和モノ-またはビス-ウレタンの日-メチロール化合物の反応は既知であり、たとえば不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとイソシアネートとを反応させて不飽和ウレタンをつくり、次いでホルムアルデヒドと反応させて日-メチロール化合物を生成させることにより行なわれる。化学的に一層小さい反応物の日-メチロールアルキルエステルまたはエステルは、該日-メチロール化合物を第一アルコールと増大水素量の存在下で反応させるか、ある

よく、水素量は  $G_1 - G_2 = 7.9$  である、

$R^{15}$  は直鎖または分岐鎖  $C_1-C_{10}$ -アルキル基、  
好ましくは  $C_2-C_6$ -アルキル基、 $R^{12}$  は本素または直  
鎖または分岐鎖  $C_1-C_6$ -アルキル基または式

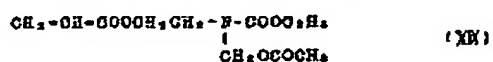
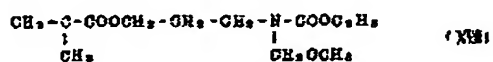
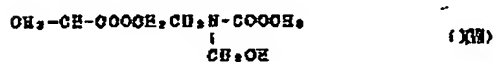
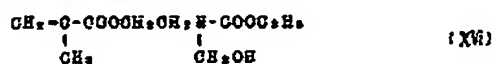


(式中、 $R^3$  は  $C_1-C_8$  アルキル基、好ましくは  $C_1-C_4$  アルキル基を意味す)

## の基および

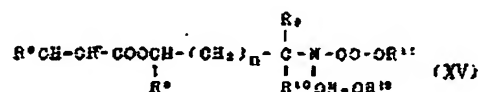
□ 社 〇、 / あるいは 〇 を 表 わ す )

下記のもの、このような不飽和β-メチロール化合物の例である：



特許 4553—14799 (9)  
 いは炭素水素と反応させることにより得られる。  
 たとえば式Ⅱ、Ⅲ、および XIV の化合物は、不飽和  
 カルボン酸エステルおよびロキサールカルエス  
 タルとメトキシエチルメチンシアネートとの反応により製造される。

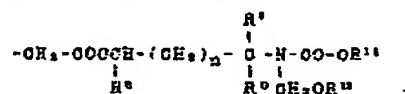
不飽和カルボン酸のウレタン含有誘導体の N-メチロール化合物を表わす適當な N-メチロール化合物の今一つのグループは、一般式 XV に相當する。



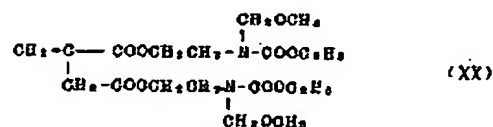
(式中、

且<sup>○</sup>は水素またばメタン、

凡 性 寒 涼、 功 用 重 大 性 藥

R<sup>o</sup> は水素置換性メチル、

$R^9$  および  $R^{10}$  は同じであつても異なつていても



一般式  $XV$  の不飽和  $\beta$ -メチロール化合物は、文献（独國特許明細書第  $10/805050$  号）で知られる不飽和エステルイソシアネートとアルコールとを反応させ、不飽和エステルウレタンを製造し、次いでカルムアルデヒドとの反応により得相当する  $\beta$ -メチロール化合物を得ることにより製造される。化学的に反応性の一種小さい  $\beta$ -メチロールアルキルエーテルまたはエステルは、該  $\beta$ -メチロール化合物と第一アルコールとを酸の存在で反応させるか、あるいは酸無水物、好ましくは酸酐無水物と反応させることにより製造される。

本發明に従い、ホルムアルデヒドと架橋できる重合充満剤（例えば、天然または合成ゴム、ポリエタレン、ポリクロロブレン、ポリビニルクロライド、ポリアシレートおよびスチレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルの共重合体およびグ

ラフト共重合体)ももちろん、ホルムアルデヒド(充填剤の全量に基づいて、重量で約ないし70%、好ましくは重量で約ないし50%の割合で)と架橋できる充填剤に添加して用いてもよい。インシアネートとの反応性がある基を有するこのような改変高分子量化合物の製造もまた、上記の書面に記載されている。

架橋できる充填剤粒子の分散液は、好ましくは分散剤として高分子量ポリヒドロキシ化合物中で最も好ましくはポリエーテルポリオール中で製造される。このような分散液は、高濃度の形(重量で約70%までの固体含有率)で上記の方法により製造することができるので、それらは、もし強むと、インシアネート反応可能な水素原子を含有する上記の種類の他の高分子量化合物を用い、所望の固体含有量まで希釈してもよい。その代りに、分散剤として用いられるポリヒドロキシ化合物の一部または全部を、たとえばイソト酸無水物との反応により、アミノ末端基を有する高分子量化合物に変化させてもよい。この種の製造は、

特開53-14799(10)

たとえば特開公報明細書第20/9432号;同第2/60390号および同第26/9840号に記載されている。

本発明のポリインシアネート重合処理のために出発成分として用いられる充填剤およびインシアネート反応性基を含有する高分子量化合物は、ホルムアルデヒドと架橋できる重合体および任意に、ホルムアルデヒドと架橋できない重合体からなる固体分を重量で約ないし70%、好ましくは重量で約ないし30%含有している。

本発明に従い製造される生成物は、好ましくは、使用(例えば鞋底または自動車用タイヤ)において激しい材料摩耗を受ける成形製品用の均質ポリウレタンエラストマーである。機械的に高品質の架橋ポリウレタンフォームもまた、本発明の方法の原理に従い製造することができる。

本発明に従い、水および/または溶媒に溶解する有機物質を膨脹剤として用いてもよい。適当な有機膨脹剤には、例えばアセトン、エチルアセートおよびメチレンクロライド、クロロホルム、

エチレンジクロライド、ビニレンジクロライド、モノフルオロトリクロロメタン、クロロジフルオロメタン、およびジクロロジフルオロメタンのようなハロゲン置換アルカン、さらにブタン、ヘキサン、ヘプタンおよびジエチルエーテルがある。膨脹剤の効果は、室温より高い温度で分解し窒素のような気体を放出する化合物、例えばアゾイソ酪酸ニトリルのようなアゾ化合物を添加することによっても得ることができる。さらに膨脹剤の例および膨脹剤の使用は、タンストストフアーヘンドブック第7巻(Kunststoff-Handbuch, Volume 7, Vieweg-Brühl, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966)のたとえば第108頁と第109頁、第453頁ないし第455頁および第507頁ないし第510頁に記載されている。

酸媒もまた、本発明に従いしばしば用いられる。添加される酸媒は、それ自体知られているものでよく、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ニコルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチ

ル-エチレンジアミン、1,4-ジアザビシクロ(1,2,2)-オクタン、N-メチル-N'-ジメチルアミノエチル-ピペラジン、N,N'-ジメチルベンジルアミン、ビス-(N,N'-ジエチル-アミノエチル)-アジペート、N,N'-ジエチルベンジルアミン、ペンタメチル-ジエチレン-トリアミン、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N'-ジメチル-β-フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾールおよび2-メチルイミダゾールのような第3アミン。ジメチルアミンのような第2アミンと、アルデヒド好ましくはホルムアルデヒド、またはアセトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノンのようなケトン、およびフェノール、ノニルフエノール、またはビスフェノールのようなフェノール類から得られるそれ自体既知のマンロアヒ塩基もまた、酸媒として用いてもよい。

インシアネート基と反応する水素原子を有する第3アミンからなる酸媒の例は、トリエタノール

アミン、トリイソプロパノールアミン、β-メチル-β-エタノールアミン、β-エチル-β-エタノールアミン、β,β-ジメチルエタノールアミン、およびプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドとそれらの反応生成物。

例えば我國特許明細書第1229290号(米  
國特許明細書第3620984号に对应)に記載  
の炭素-硅素結合を有するシラミン、例えば  
ふふチ-トリメチル-2-シラメルホリンまたは  
1,3-ジエチルアミノメチル-テトラメチル-ジ  
シロキサンもまた、熱媒として用いてもよい。

テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの  
 ような強鹼性窒素化合物、ナトリウムヒドロキ  
 シドのようなアルカリ金属ヒドロキシド、ナト  
 リウムフェノラートのようなアルカリ金属フェ  
 ノラート、およびナトリウムメチラートのよう  
 なアルカリ金属アルコールもまた、酸塩として  
 用いてもよい。ヘキサヒドロトリアジンもまた  
 強鹼である。

通常で約 0.00 / 2 / 0 % の間の値で用いられる。

乳化剤および気泡安定剤のような表面活性剤を加  
 剤もまた、本発明に従い用いてもよい。選出た乳  
 化剤は、たとえポリシノール酸スルホネートのナ  
 トリウム塩、あるいはオレイン酸ジエチルアミン  
 またはステアリン酸ジエチルアミンのような  
 脂肪族とアミンとの塩。ドデシルベンゼンスルホ  
 ン酸またはジオクタテルメタジルスルホン酸のよう  
 なスルホン酸、またはポリシノール酸のような脂肪  
 酸あるいは高分子量脂肪族のアルカリ金属または  
 アンモニウム塩もまた、安定的な分散剤として用  
 いてもよい。

適当な気泡安定剤は、純にポリエーテルシロキサン、および特に水溶性のもの。これらの化合物は一般に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体に結合したポリジメチルシロキサン基を有している。この種の気泡安定剤は、たとえば米国特許明細書第 2,834,746 号、同第 2,917,480 号および同第 3,629,908 号に記載されている。

特死昭53-14799 (11)

有機金屬化合物、特に有機錫化合物もまた、本發明に従ひ試験として用いてもよい。

用いられる有機銅化合物は、好ましくは銅塩アセテート、銅塩オクトエート、銅塩エチルヘキセンエートおよび銅塩ラウレートのようなカルボン酸の銅塩およびジブチル銅オキサイド、ジブチル銅ジクロライド、ジブチル銅ジアセテート、ジブチル銅ジラウレート、ジブチル銅マレニートまたはジオクチル銅ジアセテートのような銅錯化合物である。上記の触媒はすべて、無菌混合物として用いてもよい。

本發明に従い用いられる触媒のそのほかの例および該触媒の活性に関する詳細は、クンストstoff-ハンドブック第7巻 (Kunststoff-Handbuch, Volume 7, Vieweg-Hochtlén, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966) のたとえ第96頁ないし第102頁に記載されている。

該樹脂は、分子量400から14,000を有し、かつイソシアネートと反応できる水素原子を少なくとも2個有する化合物の量に基づいて、一般に

本塔明に從ひ用いられる他の有機物は、反応適  
切なるとせば塩酸のような反応において酸性であ  
る物質あるいは有機酸、ハライド、パラフィン、脂  
肪アルコールまたはジメチルポリシロキサン、のよ  
うなそれ自体既知の気相調剤、原料、染料、ト  
リス、クロロエチルホスフニート、トリクレジル  
ホスフニートまたはアンモニウムホスフニート、  
およびポリホスフニートのようなそれ自体既知の  
難燃剤、酸化および風化安定剤、可塑剤、潤滑剤  
および制菌物質および硫酸バリウム、塗料、カ  
ーボンブラックまたは白炭のような充填剤。

本誌明に従い用いられる養育過程添加剤、気泡安定剤、気泡調節剤、反結晶延伸剤、安定剤、硬化剤、可塑剤、染料、充填剤および顔カビおよび顔面物質の他の例およびその使用に関する詳細およびこれら添加剤の作用機構は、*Kunststoff-Handbuch, Volume 西, Vieweg-Druckerei, Carl-Hanser-Verlag, Munich (1966)* の大とえば第103頁をいし第113頁に記載されている。

本発明に従い、該成分を、米国特許明細書第 2764565号に記載のようを機械的装置をしばしば用いる既知のワン-ショットプレポリマーまたはセミプレポリマー法により、共に反応させる。本発明に従い用いられる装置装置に関する詳細もまた、 Kunststoff-Handbuch, Volume VII, Vieweg-Höchtien, Carl-Hanser-Verlag, Munich / 1966) のたとえば第 12 / 頁をいし第 205 頁に記載されている。

本発明の方法の好ましい変化においては、該成分は、例えば独逸公明細書第 2622951号に記載の如き反応射出成形により処理される。

本発明に従い、泡入製品を製造するための発泡反応は、しばしば金型内で行なわれる。この方法では、該反応混合物を、アルミニウムのような金属あるいはエポキシ樹脂のようなプラスチック材料から作られる金型中に導入し、そして該金型内で発泡して成形品を製造する。金型内でのこの発泡処理は、従来上に膨脹伏構造を有する製品を

特開昭53-14799(12)

製造するために行なわれ、あるいは圧縮スポンおよび海綿状コアを有する製品を製造するために行なわれる。本発明に従い、所望の成果は、気泡で金型を満たすのにちょうど充分な発泡可能な反応混合物を導入するか、あるいは気泡で金型を満たすのに必要であるより一層多い量の反応混合物を導入することにより得ることができる。第二の方法は、'過投入' ('overcharging')、すなわちたとえば米国特許明細書第 3178490号および同第 3182104号に開示されている処理として知られている。

シリコン油のようなそれ自体既知のいわゆる表面用離型剤は、気泡が金型内で行なわれる場合しばしば用いられるが、該方法はいわゆる内側用離型剤の助けにより、もし望むなら表面用離型剤と組合わせて行なつてもよく、たとえば独逸公明細書第 2121670号および同第 2307589号に開示されている。

常硬化剤もまた、本発明に従い製造される(英国特許明細書第 1163517号および独

逸公明細書第 2153084号を参照)。

気泡はまた、既知それ自体既知のプロツクレーティング法またはフロッタ法により製造してもよい。

次の実施例は本発明の方法を説明するのに役立つ。記載の数値は、特に表示がなければ重量部および重量百分率を表す。

実施例 1

プレポリマー A

50重量部のトリレンジイソシアネート(80%の2,4-および20%の2,6-異性体)の充填剤およびヒドラジンが分散している 2113g (1セル)の顆状ポリプロピレンオキサライドポリオール(独逸公明細書第 2550796号の実施例 1に従い製造した)を、36.5gのトリレンジイソシアネート(20%の2,6-異性体)を用い 120で 30分間プレポリマー化する。最終的に得られるイソシアネート分は、3.73重量%である。

プレポリマー B

2000g (1セル)の顆状ポリプロピレンオキサライドポリオールを、プレポリマー A と同じイソシアネート 36.5g を用い、同じ条件下でプレポリマー化する。

本発明に従う方法

94.6gのプレポリマー A と 11.3gのプレポリマー B を共に 90で加熱し、それから 15トルの真空下に 1分間置き、該混合物中に入つた空気を除去する。19.4gの 2-クロロ-3,5-ジフェニル-安息香酸イソブチルエステルを均質化するまで 30秒間、次いで 0.3gの グラミン-ヘキサメチロールエーテルをさらに 30秒以内攪拌しながら導入し、そして生じる混合物を 100で予熱した金型中に注ぐ。下記の性質を有するエラストマーが、120で 24時間加熱した後得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 15.0 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 255 (%)
寸法安定度	( DIN 53504 ) 430 (μ)
シロマー硬度 A	( DIN 53505 ) 89

弾性	( DIN 53513 ) 45 (°C)
3/100%	( DIN 53504 ) 8.28 (MPa)
永久伸び	( DIN 53504 ) 9 (°C)

## 比較実施例

処理は実施例1に記載したと同じような処理であるが、メラミンヘキサメチロールエーテルの添加は、反応混合液を90℃に加熱する前、即ち触媒添加前の添加的に行なう。この場合、下記の性質を有するエラストマーが、他の点では同一の反応条件下で得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 11.50 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 177 (°C)
寸法安定度	( DIN 53504 ) 13/0 (°C)
ショアA硬度	( DIN 53505 ) 83
弾性	( DIN 53512 ) 41 (°C)
3/100%	( DIN 53504 ) 8.0 (MPa)
永久伸び	( DIN 53504 ) 19 (°C)

## 実施例2

処理は実施例1に記載したと同じような処理であるが、メラミンヘキサメチロールエーテルの量

処理は実施例1に記載したと同じような処理であるが、0.5gのメラミントリメチロールエーテルを架橋剤として用いる。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 15.2 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 238 (°C)
寸法安定度	( DIN 53504 ) 365 (°C)
ショアA硬度	( DIN 53505 ) 89
弾性	( DIN 53512 ) 43 (°C)

## 実施例3

処理は実施例1に記載したと同じような処理であるが、用いる充填剤は炭素黒細粉である。23.24/34号、実施例1に記す製造されるが、プロピレンオキサイド中のアミノプラスト分散液であり、それは30%の固体含有量を有する。0.6gのアセチレン・ビス・尿素・テトラメチロールエーテルを化学的架橋剤として添加する。

下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 14.0 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 13/0 (°C)

特開昭53-14799 (13)

を10倍用いる。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 14.0 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 236 (°C)
寸法安定度	( DIN 53504 ) 335 (°C)
ショアA硬度	( DIN 53505 ) 88
弾性	( DIN 53512 ) 43 (°C)
永久伸び	( DIN 53504 ) 8 (°C)

## 実施例3

処理は実施例1に記載したと同じような処理であるが、適量のヒドロソジカルゲンアミドヘキサメチロールエーテルを架橋剤として用いる。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	( DIN 53504 ) 15.2 (MPa)
引張り時の伸び	( DIN 53504 ) 310 (°C)
寸法安定度	( DIN 53504 ) 390 (°C)
ショアA硬度	( DIN 53505 ) 90
弾性	( DIN 53512 ) 46 (°C)
永久伸び	( DIN 53504 ) 9 (°C)

## 実施例4

寸法安定度	( DIN 53504 ) 330 (°C)
ショアA硬度	( DIN 53505 ) 86
弾性	( DIN 53512 ) 47 (°C)

## 実施例5

## (a) ポリエーテルの新法

出発物質として用いるトリメチロールプロペンへのプロピレンオキサイドの重付加を、触媒量のナトリウムアルコールの存在下で行なう。次いで、該処理の第二の段階において、エチレンオキサイドの重付加を行なう。該放状ポリエーテルは、第一ヒドロキシル基を含有しかつ約35%のヒドロキシル基を有する。該ポリエーテルの粘度は20℃で870 mPa・sである。

## (b) アミノプラスト分散液の製造

60リットルのステンレススチール製容器を用い、上記のポリエーテル26,500部を容器中に導入し、そして攪拌しながら45℃に加熱する。該量の炭素黒を水流ポンプにより添加する。攪拌容器は、この目的のため空室で繰り返しフラッシュする。その後攪拌は再び開始し、下記の反応液

を反応温度が $25^{\circ}\text{C}$ に達するとすぐ添加し始める。該溶液は $43\sim 47^{\circ}\text{C}$ および $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ で60分以内に容器中に導入する。溶液の水は、同時に急速に留めさせなければならない。反応溶液添加後、容器は $43\sim 47^{\circ}\text{C}$ でさらに一時間保持し、その後温度は $47^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ に上昇させさらに一時間、次いで $100^{\circ}\text{C}$ から $140^{\circ}\text{C}$ に上昇させさらに30分間保持。容器は、その後この温度および真空( $30^{\circ}\text{C}$ )下で2時間保持する。

この時期の終りに、容器の内容物を $100^{\circ}\text{C}$ に冷却し、そして200部の35%アンモニア水の希釈により中和する。同時に、該アミノプラスチック縮合物は、過剰のメチロール基が除去される。容器の内容物は、 $100^{\circ}\text{C}$ に加熱しさらに30分間真空下で強く攪拌し、その後 $140^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱する。攪拌は、その後温度が低下する間続ける。膏状を有する非常に細かいアミノプラスチック分散液(16%固相含有量)が得られる。該分散液の粘度は、約2000 mPa $\cdot$ s/ $25^{\circ}\text{C}$ である。分散粒子は、主に0.2 $\mu\text{m}$ 以上の0.5 $\mu\text{m}$ の直径を有する。

泡の安定性を増大するための6部の市販シリコン油を共に混合する。この混合物は、80部重量のトリレンジソシアート(80部重量、2.4-および2.0部重量、異性体)と20部重量の粗制4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンとのイソシアネート混合物の220部を添加し、そして該成分は、高速攪拌機の助けにより強く混合する。生じる反応混合物を $40^{\circ}\text{C}$ に予熱した $40\times 40\times 1.25\text{cm}$ の金塊金型中に注ぎ、そして該金型をふたで閉じる。外部から金型に熱を供給しない。該成形製品を8分後取り去る。得られた高弾性透明乳泡フォームは下記の性質を有する：

(ASTM D 1544-71に従い試験した)

総密度 (Gross density)	4/29/20
引張り強度	145 KPa
熱空気熱気後の引張り	
強化率化(140 $^{\circ}\text{C}$ で22h)	+14%
破断点伸び	155%
代理人の氏名	川原田 一 郎
向	川原田 一 郎

特開第53-14799(14)

該分散液の含水量は0.08%  $\text{H}_2\text{O}$ である。

該反応性溶液の製造：

2160部の尿素を2730部の37%ホルムアルデヒド水溶液中に室温で溶解する。この溶液に2370部のメラミンおよび37%ホルムアルン溶液をさらに4350部添加し、そして該混合物を $60^{\circ}\text{C}$ に攪拌しながら加熱する。36部の1規定(normal)水酸化ナトリウムを該メラミン分散液に添加して添加する。反応温度をその後徐々に溶液が得られるまで上昇させる。(例に記載したポリエーテル2000部をその後該溶液に添加し、そして容器を冷却する。次いで664部の25%リン酸を該溶液に攪拌しながら添加する。)

(i) ホームの製造(本発明に従う方法)

380部の(i)に従い製造された分散液、220部の(ii)に記載したポリエーテル、30部のメラミンヘキサメチロールエーテル、18部の水、1.2部のトリエチレンジアミン、5部のジ-メタルモルホリン、1.2部の錯ジオクトエート、0.3部の市販ポリエーテルポリシリコン安定剤および気

第1頁の続き。

②発明者 アルツール・ライシユル  
ドイツ連邦共和国レーヴアーケ  
ーゼン・ハー・テーフオン  
ベツティンゲル・シユトラーセ  
(番地なし)